

(Translation)

**(19) Korean Industrial Property Office(KR)
(12) Publication of Patent (B1)**

(51) C23C 22/73

**(43) Publication Date. September 15, 1998
(65) Publication No. 10-1998-0044916**

(21) Application No.	10-1996-063069
(22) Application Date.	December 9, 1996
(73) Patentee	POSCO
(72) Inventors	KIM, Jin Hyung SON, Byoung Kwan YOO, Young Jong

(54) Title of Invention

Coating Composition for forming an insulating film of the non-oriented electrical steel sheet, and method for forming the film using thereof.

The present invention relates to a coating composition for forming an insulating film of the non-oriented electrical steel sheet, and method for forming the film using thereof.

The coating composition according to the present invention is organic, non-organic composition comprising sodium phosphate: 30~95gr/L, cobalt blue:2.2~6.1gr/L, one or more selected from the group consist of mica powder and silica powder:3.8~15.3gr/L, and acid soluble type silica resin(in solid portion):104~138gr/L; and this composition being dissolved and suspended in water.

And the method for forming the insulating film comprises; coating the composition onto the surface of the non-oriented electrical steel sheet so as to have the dried film thickness of 1.0~4.5 μm ; and annealing the coated steel sheet at a temperature of 400~750°C for 12~65 seconds in a electric furnace.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 22/73

(45) 공고일자 2003년08월27일
(11) 등록번호 10-0384452
(24) 등록일자 2003년05월06일

(21) 출원번호 10-1996-0063069
(22) 출원일자 1996년12월09일

(65) 공개번호 특1998-0044916
(43) 공개일자 1998년09월15일

(73) 특허권자 주식회사 포스코
경북 포항시 남구 괴동동 1번지

(72) 발명자 김진형
경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지

손병관
경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지

유영종
경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지

(74) 대리인 홍재일

심사관 : 조지훈

(54) 무방향성 전기강판 절연피막 형성용 피복조성물 및 이를 이용한 절연피막 형성방법

요약

본 발명은 무방향성 전기강판의 절연피막 형성에 사용되는 처리액 및 이를 이용한 절연피막 형성방법에 관한 것으로, 인산나트륨 30~92gr/L, 코발트 블루 2.2~6.1gr/L, 마이카분말 또는 실리카 분말중 1종 또는 2종 3.8~15.3gr/L 및 산가용성 타일의 실리콘 수지(고형분으로) 104~138gr/L를 주용성분으로 하여 물에 용해 및 혼탁시킨 유기, 무기질 혼합피복액 및 이옹액을 무방향성 전기강판의 표면에 건조피막 두께가 편면당 1.0~4.5 μ m가 되도록 도포하고 400~750°C의 온도로 유지된 전기로에서 12~65초간 소둔하는 것을 포함하여 이루어지는 도포안정성 및 내식성이 우수한 전기절연 피막을 형성하여서 된 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무방향성 전기강판의 절연피막 형성에 사용되는 처리액 즉 피복조성물 및 이를 이용한 절연피막 형성방법에 관한 것으로, 특히 무기·유기질 절연피막 형성용 처리액의 성분 및 그 함량을 적절히 조정하고, 그에 따른 절연피막의 제조조건을 적절히 제어함으로써 도포 안정성과 내식성이 우수한 절연피막용 처리액 및 이를 이용한 절연피막을 형성하고자 하는 것이다.

일반적으로 소형전동기나 변압기등과 같은 전기 기기용 철심으로 사용되는 무방향성 전기강판은 와전류 발생을 억제하여 전력손실을 적게하기 위하여 그 표면에 절연피막을 형성시킨다. 이러한 절연피막은 수요가의 다양한 사용특성 요구에 따라 유기질, 무기질 및 유기무기질 혼합의 세종류로 분류되며, 처리액을 전기강판 표면에 연속적으로 공급한 후 도포 및 건조하므로서 피막형성이 완료된다.

그런데 실제 현장의 생산라인에서 절연피막의 제조시에는 연속적으로 진행되는 코일에 A라는 수요가의 요구에 부합되는 무기질 절연피막을 형성시킨 다음, 다시 B라는 수요가의 요구에 부합되는 유기·무기질 혼합절연피막을 형성시켜야 하는 등 절연피막 형성작업 도중에 절연피막 처리 액의 수요가의 요구에 따라 수시로 교환사용 되어야 하기 때문에 처리용액이 서로 섞였을 경우 그 특성의 상실 없이 용이하게 피막형성 작업이 연속적으로 이루어질 수 있도록 처리용액 상호간에 배합상용성 및 연속도포작업성(이하, '도포안정성'이라 한다)이 우수하여야 하는 특성이 요구된다. 즉, 현장에서 생산하고 있는 무방향성 전기강판 제품의 절연피막은 순수무기질계와 유·무기 혼합계가 주로 적용되고 있는데, 그들간 배합 안정성이 불량하여 전기강판 표면에 장시간의 안정적인 도포작업이 이루어지기 곤란한 실정이다.

그러므로 코팅액을 교체 사용시 선사용코팅제를 인위적으로 깨끗이 제거하는 별도의 작업이 요구되어 제품생산량 감소를 초래하는 원인이 되고 있어 이에 대한 개선이 시급한 실정이다.

또한, 코일상태와 제품을 수요가에서 금형에 의해 소정의 형상으로 연속적으로 타발가공한 다음 응력제거 소둔을 통상 실시하게 되는데, 이러한 과정까지 즉 제품출하부터 응력제거 열처리까지 대기중에 노출되므로 내식성이 우수할 것이 필수적이다.

그런데 내식 등 피막의 요구특성을 부여하기 위하여 절연피막 처리제의 약제로 크롬산을 통상 함유시키게 되는데, 크롬사용에 따른 절연코팅에 제조 및 설 라인에서 도포처리시 피부접촉, 흡입등에 의한 인체에의 악영향과 폐수배출시 환경문제 유발이 우려되고, 피막내 잔류 크롬 6가로 인한 타발가공시 금형의 이상 마모에 따른 수명단축 등이 발생하므로 절연코팅액 제조 초기부터 사용을 배제하는 것이 요구된다.

종래의 무방향성 전기강판의 절연피막 형성방법에 대한 기술로서, 본 발명은 국내특허 제 25106호(공고번호 제 87-2105호), 제 31208호(공고번호 제 89-3582호), 제 31219(공고번호 제 89-3583호) 및 제43342(공고번호 91-2724)의 무방향성 전기강판의 전기절연피막 형성방법을 제안한 바 있다.

그러나 무기질 절연피막 형성방법인 국내특허 제 43342(공고번호 91-2724) 및 유기·무기질 혼합계 절연피막 형성방법인 국내특허 제 25106호(공고번호 제 87-2105), 제 31208호(공고번호 제 89-3582호) 및 제 31219호(공고번호 제 89-3583호) 공히 절연성, 내열성 등 피막으로서 갖추어야 할 일반 특성은 어느정도 충족하고 있으나 도포안정성에 대한 내용 즉, 도포설비의 정지후, 다른 종류의 피막 처리액을 바로 이어서 사용하게 되면 최초 처리액과 다음 처리액이 서로 혼합하게 되는데, 이때 무기질과 무기·유기 혼합 처리용액 상호간의 급격한 화학반응에 의해서 처리용액으로서의 사용특성이 상심되는 문제점에 대한 개선내용에 관한 언급이 없으며, 또한 모두 크롬을 사용하고 있는데, 이에 대한 사용제한에 관한 기재는 전혀 찾아볼 수 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 제반 문제점을 감안하여 이를 해소하고자 발명한 것으로, 신가용성 타입의 실리콘 수지 및 무기질 처리액의 성분과 그 함량을 적절히 조정하고 그에 따른 절연피막의 제조조건을 적절히 제어하므로, 전기강판 제조회사에서 안정적으로 작업할 수 있는 도포 안정성과 수요가측에서 내식성 등 사용특성이 우수한 절연피막 형성용액 및 이를 이용한 절연피막의 제조방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

이와 같은 목적을 갖는 본 발명의 특징은 무방향성 전기강판의 절연피복액으로 종래 사용하여 왔던 무기·유기혼합계 절연피복액의 유기수지분중인산과의 불용성 타입인 아크릴 수지 대신 산(인산, 크롬산) 가용성 타입의 실리콘 수지를 사용함으로 상기한 종래의 절연피막 형성법 보다 무기 및 무기·유기 절연피막간 도포안정성 및 내식성 효과가 현저하게 나타나는 새로운 절연피막 형성방법을 제공함에 의한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 인산나트륨 30~92gr/L, 코발트블루 2.2~6.1grT/L 마이카 분말 또는 실리카 분말중 1종 또는 2종 3.8~15.3 gr/L 및 산가용성 타일의 실리콘 수지(고형분으로) 104~148gr/L를 주요성분으로 하여 물에 용해 및 혼탁시킨 절연피복액을 무방향성 전기강판의 표면에 도포한 후 400℃~750℃의 온도범위로 유지된 전기로에서 12~65초간 가열처리하여 두께 1.0~4.5μm/편면의 범위가 되도록 피막을 형성하여서 된 것이다.

이하, 각 성분들의 역할과 첨가수치의 한정이유를 설명한다.

피막내 내식성을 부여하기 위하여 첨가하는 인산나트륨 30gr/L 이하이면, 미흡하고, 9.2gr/L로 하는 것이 효과적이다.

푸른색을 띤 미려한 색상을 부여하는 역할로 첨가된 코발트 블루(입자크기 : 0.5μm)는 2.2gr/L이하에서는 표면색상이 소지원판과 거의 같은 회백색으로 나타나 게 되어 수요가에서 사용자체를 기피하게 되는 요인이 되어 첨가효과가 미흡하고, 6.1gr/L이상이면, 충분리 현상으로 균일한 처리용을 만드는 것이 어렵게 되어 피막외관이 저조한 상태로 되므로 그 적정한 범위는 2.2~6.1gr/L로 하는 것이 바람직하다.

피막의 전기절연성을 향상시키는 역할로 첨가된 초미립 상태의 금속산화물 실리카분말, 마이카분말을 1종 또는 2종을 혼합하여 중량으로 3.8gr/L이하로 첨가되는 경우 절연성 향상 효과가 미흡하고, 15.3gr/L이상 첨가되는 경우 배합후 1일 이내에 첨가 실리카가 침전하는 용액안정성 불량으로 도포처리 후 절연성이 균일하지 않게 되므로 3.8~15.3

gr/L를 적정 첨가량으로 한다.

본 발명에서 분말상 실리카 및 마이카는 통상의 전기강판 절연피막제로 사용되고 있는 초미립 마이카를 사용하면 되며, 그 입자크기는 특별히 한정할 필요는 없다.

소재와의 밀착성을 높이고, 피막에 유연성을 부여하는 산가용성 타입의 실리콘수지는 수지고형분으로 104gr/L이하로 첨가되는 경우, 불균일한 외관 및 불충분한 피막밀착성이 나타나고, 138gr/L이상 첨가되는 경우 피막의 생성속도가 늦게되는 문제점이 발생하여 실용성이 없게 되므로 104~138gr/L로 제한함이 바람직하다.

본 발명에서는 상기와 같이 구성된 절연피막 형성용 처리액을 무방향성 전기강판의 표면에 건조피막 두께가 편면당 1.0~4.5 μm 범위가 되도록 합성고무를 도포한 후, 이것을 400°C~850°C의 온도범위에서 12~65초간 소둔하는 것이 바람직한데 그 이유는 다음과 같다.

로온도 400°C이하로 유지할 경우에는 소둔이 불충분하게 되어 흡습성이 남게되거나 피막형성이 되더라도 장시간이 요하게 되어, 실제 공업적으로 이용시에는 생산성 저조란 문제점이 발생되며, 로온도 750°C 이상으로 되면 소둔온도 제어가 어렵게 되어 표면품질 결함문제가 생기기 쉽게 되어 공업적으로 안정하게 작업하기에는 어렵기 때문에 소둔온도 400°C~750°C의 온도범위로 제한함이 바람직하다.

한편 소둔시간이 12초 이하로 짧을 경우에는 미건조로 내수성, 내흡습성이 저조하게 나타나며, 65초 이상이 될 경우에는 제품생산성 저하의 문제점이 있기 때문에 소둔시간은 12~65초 제한함이 바람직하다.

롤(Roll)도포 후 상기의 소둔조건을 충족하여 피막을 형성하였다 하더라도, 본 발명의 방법에 의한 건조피막의 두께가 1.0 μm 이하일 경우 필요한 절연성, 내식성을 얻을 수 없고, 4.6 μm 이상일 경우에는 응력제거 소둔 후 발분 및 용접특성 점적을 저하등의 문제점이 대두되어 건조피막 두께는 편면당 1.0~4.5 μm 의 범위가 되도록 제한함이 바람직하다.

이하, 본 발명을 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

실시예

하기 표 1과 같은 조성의 절연코팅액을 배합 7일 경과후, 합성고무를 이용하여 무방향성 전기강판(S:0.4%함유, 판의 두께 0.5mm)의 표면에 도포처리 후, 가열소둔에 의거 전기절연 피막을 각각 형성하였다.

피복조성물중 비교예 6은 미건조로 인한 피막상태 저조(손에 묻어남), 비교예 7은 배합즉시 겔화 현상으로 인한 도포작업성 상실로 피막특성 시험에서는 제외 하였다.

표 1.

구 분	피복액의 성분 및 첨가량(g)												소둔조건			피막두 께(편 면 μm)	
	인산 나트 륨	코발 트 불투 수	마이 카운 트 말	실리 카운 트 말	무수 크롬 산	산화 마그 네슘	산 화 칼 슘	인산 (85%)	수산 화알 루미 늄	20%콜 로이달 실리카 (고형 분으로)	33%콜 로이달 실리카 (고형 분으로)	에틸엔 그리콜	산 가용성 타입 아크릴 수지(고 형분 으로)	산 가용성 타입외 실리콘 수지(고 형분 으로)	온도 (°C)	시간 (초)	
발 명 예	a	35	5.6	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108	660	18	2.9
	b	48	5.8	-	10.8	-	-	-	-	-	-	-	-	113	660	19	3.1
비 교 예	1	3	5.0	-	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	107	660	18	2.8
	2	43	0.1	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	110	660	19	2.6
	3	95	5.1	5.5	3.7	-	-	-	-	-	-	-	-	5	660	18	2.4
	4	40	4.3	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	102	660	19	0.2
	5	18	2.8	4.5	10.5	17.8	-	5.0	115.1	28.2	-	87.2	-	53	660	18	2.6
	6	39	4.5	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106	660	5	측정 불가
	7	-	-	-	10.5	93.5	20.3	5.0	115.1	28.2	23.2	87.2	24.0	60.1	-	도포불가	

상기와 같이 형성된 전기절연피막에 대한 피막특성을 측정하고, 그 측정결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2.

구 분		피막특성				
		응력제거 소둔전				응력제거소둔후
		피막외관	절연성 (Amps.)	밀착성 (mm ϕ)	내식성	
발명예	a	양호	0.13	10	양호	양호
	b	양호	0.10	10	양호	양호
비교예	1	양호	0.28	10	불량	양호
	2	불량	0.92	10	양호	양호
	3	불량	0.11	40	약간불량	약간불량
	4	양호	0.93	10	약간불량	양호
	5	양호	0.13	20	양호	양호

상기 표 2에서 응력제거소둔은 건조한 100%N₂ 가스분위기에서 750°C×2시간 열처리하였으나, 절연성(Amps.)은 300PSI 입력하에서 입력 0.5V, 1.0A(암페어)의 전류를 통하여 때의 수납전류값으로 나타낸 것이고, 밀착성(mm ϕ)은 소둔후 시편을 10, 20, 30~100mm ϕ 인 원호에 접하여 180° 구부릴 때 피막박리가 없는 최소원호직경으로 나타낸 것이고, 응력제거 소둔 전의 피막외관은 색상과 외관을 눈으로 확인하여 나타낸 것으로서, 표면색상은 형성피막 내 코발트 블루 성분의 존재하는 것에 의해 푸르고, 미려하게 나타날 때는 양호, 표면색상이 소지원판과 거의 같은 회백색으로 나타나게 되어 수요가에서 사용자체 기피요인이 되는 색상이 나타날 때는 불량으로 한다.

외관은 광택이 있고, 줄무늬 형상이 보이지 않을 때를 양호로 한다. 내식성은 염수분무시험(5%NaCl, 35°C) 8시간 후 피막표면의 녹발생 유무를 육안관찰한 것이다.

응력제거 소둔후의 피막외관도 눈으로 확인하여 나타낸 것으로, 응력제거 소둔처리에 의해 색상은 변하여도 광택을 잃지 않고 박리현상이 없는 것을 양호로 한다.

본 발명에 대한 실시결과를 표 1 및 표 2에 의거 종합하여 설명하면 다음과 같다. 인산나트륨, 코발트블루, 분말상 마이카 또는 실리카 분말중 적어도 1종으로 된 무기조성물에 산가용성 타입의 실리콘 수지를 주성분으로 하여 만든 전기강판 피복조성물을 적정한 처리조건으로 소둔처리하여 얻은 발명 예 a, b는 피복조성물의 첨가범위가 부적정하거나(비교 예 1, 2, 3), 부적절하게 처리할 경우(비교 예 4)의 비교 예에 비하여 내식성 및 절연성, 외관등 피막으로서 요구되는 사용특성이 우수함을 알 수 있다.

상기 표 1의 비교 예 7에서와 같이 종래의 무기계 절연피복액과 종래의 유기, 무기질 혼합 피복액을 혼용 사용시 젤화 현상이 즉시 나타나 도포처리액으로서의 특성을 상실하게 되어 피막특성시험 대상에서 제외하는 내용을 상기에 기술하였다. 그러나 비교 예 5에서 산에 가용성인 본 발명의 실리콘 수지를 사용하면 종래의 무기질 코팅액내 무기성분과 젤화 현상이 전혀 나타나지 않아 처리제의 종류를 변화하여 작업하고자 할 때, 코타를의 세척 등의 작업을 생략하고, 연속도포작업을 실시할 수 있어 생산성 향상면에서 유리함을 알 수 있다.

이와 같이 신조성물에 의한 피복제는 종래의 무기피복액과 양호한 사용성을 나타내어 라인의 정체없이 사용 호환성을 유지하여 현장에서의 신속한 작업대처로 생산성 극대화를 도모할 수 있을 뿐 아니라 피막고유특성도 실용화 수준의 효과를 얻을 수 있는 새로운 타입의 유기, 무기 혼합피복제인 것을 발견하였으나, 종래의 무기계 절연피복제에는 크롬을 함유하게 되므로 크롬 함유 성분을 포함하는 조성계는 본 발명의 범위에서 제외한다.

발명의 효과

이상과 같은 본 발명은 인산나트륨, 코발트 블루 및 분말상 마이카, 실리카 분말중 1종 또는 2종으로 된 무기조성물에 산가용성 타입의 실리콘 수지물을 첨가하는 것을 주성분으로 하는 혼합피복액을 사용함으로써, 종래의 순수무기물 절연피복액과 종래의 유기, 무기 혼합피복액을 호환 사용시, 교환전 필히 요구되었던 코팅장치의 세척작업 생략으로 인한 도포안정성 개선효과와 내식성 효과에 유익한 특징이 있으며, 절연성, 밀착성, 내열성 등 일반요구 특성도 충족 시킬 수 있는 절연피막을 무방향성 전기강판 표면에 형성시킬 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

인산나트륨 30~92gr/L, 코발트 블루 2.2~6.1gr/L, 마이카분말 또는 실리카 분말중 1종 또는 2종 3.8~15.3gr/L 및 산가용성 타입의 실리콘 수지(고형분으로) 104~138gr/L를 주용성분으로 하여 물에 용해 및 혼탁시킨 유기, 무기질 혼합피복액을 특징으로 하는 무방향성 전기강판 절연피막 형성용 피복조성물.

청구항 2.

무방향성 전기강판의 표면에 인산나트륨 30~92gr/L, 코발트 블루 2.2~6.1gr/L, 마이카분말 또는 실리카 분말중 1종 또는 2종 3.8~15.3gr/L 및 산가용성 타입의 실리콘 수지(고형분으로) 104~138gr/L를 주용성분으로 하여 물에 용해 및 혼탁시킨 유기, 무기질 혼합피복액을 건조피막 두께가 편면당 1.0~4.5μm가 되도록 도포하고, 400~750°C의 온도로 유지된 전기로에서 12~65초간 소둔하는 것을 특징으로 하는 무방향성 전기강판 절연피막 형성방법.